

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-077071

(43)Date of publication of application : 14.03.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-241918

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 27.08.1998

(72)Inventor : NUMATA TATSUJI  
KANBE CHIKA  
KOBAYASHI AKIRA**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance battery characteristics, especially charge/discharge cycle characteristics, storage characteristics, and safety.**SOLUTION:** A positive electrode of a nonaqueous electrolyte secondary battery contains (A) a lithium manganese composite oxide and (B1) lithium nickel composite oxide with specific surface area  $X$   $0.3 \leq X$  (m<sup>2</sup>/g), preferably  $X \leq 3.0$  (m<sup>2</sup>/g) or (B2) a lithium nickel composite oxide with D50 particle size  $\leq 40$   $\mu$ m.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 27.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3024636

[Date of registration] 21.01.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-77071

(P 2000-77071A)

(43) 公開日 平成12年3月14日(2000. 3. 14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード*(参考)
H O 1 M	4/58	H O 1 M	5H003
	4/02		C 5H014
	10/40	10/40	A 5H029

審査請求 有 請求項の数 6

O L

(全 1 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-241918

(22) 出願日 平成10年8月27日(1998. 8. 27)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 沼田 達治

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 神部 千夏

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100070219

弁理士 若林 忠 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は電池特性、特に充放電サイクル特性、保存特性、さらには安全性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 非水電解液二次電池の正極電極に、

(A) リチウム・マンガン複合酸化物と、(B 1) 比表面積Xが $0.3 \leq X$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )であるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含ませるか、または(B 2)  $D_{50}$ 粒径が $40 \mu\text{m}$ 以下であるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含ませる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極電極に、(A) リチウム・マンガン複合酸化物と、(B1) 比表面積 $X$ が $0.3 \leq X$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )であるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記リチウム・ニッケル複合酸化物の比表面積 $X$ が、さらに $X \leq 3.0$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 正極電極に、(A) リチウム・マンガン複合酸化物と、(B2)  $D_{50}$ 粒径が $40 \mu\text{m}$ 以下であるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項4】 前記リチウム・ニッケル複合酸化物の $D_{50}$ 粒径が、さらに $3 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 前記リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との重量比率を $[\text{LiMn複合酸化物}] : [\text{LiNi複合酸化物}] = (100 - a) : a$ で表したとき、 $3 < a \leq 45$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 前記リチウム・ニッケル複合酸化物が、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ 、および $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ であり、 $M$ は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、および $\text{Sr}$ からなる群より選ばれる1種類以上の金属元素を表す。)からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる請求項1～5のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 前記リチウム・マンガン複合酸化物は、スピネル構造のマンガン酸リチウムである請求項1～6のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】 電解液中の支持塩が、 $\text{LiPF}_6$ または $\text{LiBF}_4$ である請求項1～7のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に関する。更に詳細にはリチウム二次電池あるいはリチウムイオン二次電池に関わり、高容量でかつ充放電特性、特に高温におけるサイクル寿命および容量保存特性・自己放電性を改善した非水電解液二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】マンガン酸リチウムはリチウムイオン二次電池用の正極材料の一つとして非常に期待を集めている材料である。この材料系は1950年代には既に磁気的な挙動の研究対象として報告(Journal of American Chemical Society Vol. 78, pp3255-3260)されていたものであるが、1983年にMaterial Research Bulletin Vol. 18,

pp461-472においてM. M. Thackerayらが電気化学的に $\text{Li}$ イオンを出し入れ可能なことを報告して以来、リチウム二次電池の正極材料としての検討がなされてきた(例えば、Journal of Electrochemical Society Vol. 136, No. 11, pp3169-3174あるいはJournal of Electrochemical Society Vol. 138, No. 10, pp2859-2864)。

【0003】このマンガン酸リチウムは化学式 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるスピネル構造をとり、 $\lambda\text{-MnO}_2$ との組成間で4V級の正極材料として機能する。スピネル構造のマンガン酸リチウムは $\text{LiCoO}_2$ 等が有するような層状構造とは異なる3次元のホスト構造を持つため、理論容量のほとんどが使用可能であり、サイクル特性に優れることが期待される。

【0004】ところが、実際にはマンガン酸リチウムを正極に用いたリチウム二次電池は、充放電を繰り返すことによって徐々に容量が低下していく容量劣化が避けられず、その実用化には大きな問題が残されていた。

【0005】そこでマンガン酸リチウムを正極に用いた有機電解液二次電池のサイクル特性を向上させるべく種々の方法が検討されている。例えば、合成時の反応性を改善することによる特性改善(特開平3-67464号公報、特開平3-119656号公報、特開平3-127453号公報、特開平7-245106号公報、特開平7-73883号公報等に開示)、粒径を制御することによる特性改善(特開平4-198028号公報、特開平5-28307号公報、特開平6-295724号公報、特開平7-97216号公報等に開示)、不純物を除去することによる特性改善(特開平5-21063号公報等に開示)などが挙げられるが、いずれも満足のいくサイクル特性の向上は達成されていない。

【0006】以上とは別に特開平2-270268号公報では、 $\text{Li}$ の組成比を化学量論比に対し十分過剰にすることによってサイクル特性の向上を目指した試みもなされている。同様の過剰 $\text{Li}$ 組成複合酸化物の合成については、特開平4-123769号公報、特開平4-147573号公報、特開平5-205744号公報、特開平7-282798号公報等にも開示されている。この手法によるサイクル特性の向上は実験的にも明らかに確認できる。

【0007】また、 $\text{Li}$ 過剰組成と類似の効果をねらったものとして、 $\text{Mn}$ スピネル材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と、この材料よりも $\text{Li}$ リッチな $\text{Li-Mn}$ 複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 等を混合させて正極活物質として用いる技術も、特開平6-338320号公報、特開平7-262984号公報等に開示されている。ところが $\text{Li}$ を過剰に添加したり、または別の $\text{Li}$ リッチな化合物と混合させたりすると、サイクル特性

が向上する一方で充放電容量値・充放電エネルギー値の減少するため、高エネルギー密度と長サイクル寿命を両立させることができない問題があった。これに対し、特開平6-275276号公報では、高エネルギー密度、ハイレートな充放電特性（充放電の際の電流が容量に対して大きいこと）の向上、反応の完全性を狙い、比表面積を大きくする試みがなされているが、逆に高サイクル寿命の達成は困難である。

【0008】一方、 $\text{Li-Mn-O}$ の三成分の化合物に別の元素を添加することによって特性向上を図る検討も行われてきた。例えば、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ あるいは $\text{Al}$ 等の添加・ドーピングである（特開平4-141954号公報、特開平4-160758号公報、特開平4-169076号公報、特開平4-237970号公報、特開平4-282560号公報、特開平4-289662号公報、特開平5-28991号公報、特開平7-14572号公報等に開示）。これらの金属元素添加は充放電容量の低減を伴い、トータルの性能として満足するためには更に工夫が必要である。

【0009】他元素添加の検討の中で、ホウ素添加は充放電容量の減少をほとんど伴わずに、他の特性、例えばサイクル特性、自己放電特性の改善が期待されている。例えば特開平2-253560号公報、特開平3-297058号公報、特開平9-115515号公報でその旨が開示されている。いずれも二酸化マンガンまたはリチウム・マンガン複合酸化物をホウ素化合物（例えばホウ酸）と固相混合またはホウ素化合物の水溶液に浸漬し、加熱処理をすることによりリチウム・マンガン・ホウ素の複合酸化物を合成している。これらのホウ素化合物とマンガン酸化物との複合体粒子粉末は表面活性が低減しているため電解液との反応が抑制され容量の保存特性が改善されることが期待された。

【0010】しかしながら、単にホウ素添加ということだけでは、粒成長やタップ密度の低減等が生じ、電池としての高容量化には直結しなかった。また、合成条件によってはカーボン負極との組み合わせ時の実効的な電位範囲における容量低下が見られたり、電解液との反応抑制が不十分なことがあり、保存特性の改善に必ずしも効果があったわけではなかった。

【0011】上記のようにマンガン酸リチウムのサイクル特性改善には種々のアプローチが試みられてきたが、現在、主流となっている $\text{Co}$ 系に匹敵するサイクル特性、特に高温使用環境下では劣化機構が促進されるため、高温使用でのサイクル特性の実現にはさらなる工夫が求められている。とりわけノートパソコンや電気自動車等、今後の応用分野の広がりを考えると、高温でのサイクル特性確保は重要性を増していると言える。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】以上述べてきたようにマンガン酸リチウム $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は現在主流の正極活物

質 $\text{LiCoO}_2$ の代替材料として大きな期待を集める複合酸化物であるものの、従来の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた電池は（1）高エネルギー密度（高充放電容量）の実現と高サイクル寿命の両立が困難であること、（2）自己放電による保存容量の減少の2点で問題があった。

【0013】この原因としては、電池製造の技術的な問題ならびに電解液との相性等も指摘されているが、正極材料自体や正極材料起因の影響によるものに注目すると以下のようなことが考えられる。

【0014】まず高エネルギー密度が実現できない原因としては、反応の不均一、相の分離、 $\text{Li}$ と $\text{Mn}$ の組成比の過剰な不均衡、不純物の影響、タップ密度の不足等が挙げられる。

【0015】反応の不均一ならびに相の分離は合成プロセスに依存するが、乾式混合後に焼成するプロセスの場合は、主に混合の均一性、出発原料の粒径と焼成温度によって決定される。すなわち、固相表面で反応が進行するため、 $\text{Li}$ 源と $\text{Mn}$ 源の混合が不十分であったり、粒径が粗すぎたり、焼成温度が高すぎたりすると、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ のような相が生成され、電池電圧の低下、エネルギー密度の低下を引き起こす。

【0016】充放電サイクルに伴う容量劣化の原因は $\text{Li}$ の出入りに伴う電荷補償として $\text{Mn}$ イオンの平均価数が3価と4価の間で変化し、そのため $\text{Jahn-Teller}$ 歪みが結晶中に生じてしまうこと、およびマンガン酸リチウムからの $\text{Mn}$ の溶出ないしは $\text{Mn}$ 溶出が起因するインピーダンス上昇にある。すなわち充放電サイクルを繰り返すことにより充放電容量が低下する容量劣化の原因としては、不純物の影響、マンガン酸リチウムからの $\text{Mn}$ の溶出および溶出した $\text{Mn}$ の負極活物質上あるいはセパレータ上への析出、活物質粒子の遊離による不活性化、さらには含有水分により生成した酸の影響、マンガン酸リチウムからの酸素放出による電解液の劣化等が考えられる。

【0017】単一スピネル相が形成されているとした場合、 $\text{Mn}$ の溶出はスピネル構造中の3価の $\text{Mn}$ が4価の $\text{Mn}$ と2価の $\text{Mn}$ に一部不均化することにより電解液中に $\text{Mn}$ が溶解しやすい形になってしまうこと、 $\text{Li}$ イオンの相対的な不足から溶出してしまうことなどが考えられ、充放電の繰り返しにより不可逆な容量分の発生や結晶中の原子配列の乱れが促進されるとともに、溶出した $\text{Mn}$ イオンが負極あるいはセパレータ上に析出して、 $\text{Li}$ イオンの移動を妨げられると思われる。またマンガン酸リチウムは $\text{Li}$ イオンを出し入れすることにより、立方体対称は $\text{Jahn-Teller}$ 効果により歪み、単位格子長の数%の膨張・収縮を伴う。従ってサイクルを繰り返すことにより、一部電気的なコンタクト不良が生じたり、遊離した粒子が電極活物質として機能しなくなるこ

とも予想される。

【0018】さらにMn溶出に付随してマンガン酸リチウムからの酸素の放出も容易になると考えられる。酸素欠陥の多いマンガン酸リチウムはサイクル経過により3.3Vプラトー容量が大きくなり、結果的にサイクル特性も劣化する。また、酸素の放出が多いと電解液の分解に影響を与えると推測され、電解液の劣化によるサイクル劣化も引き起こすと思われる。この問題点の解決のため、これまで、合成方法の改善、他遷移金属元素添加、Li過剰組成等が検討されてきたが、高放電容量の確保と高サイクル寿命の両面を同時に満足させるには至っていない。

【0019】従って、Mn溶出を低減させること、格子の歪みを軽減すること、酸素欠損を少なくすること等が対策として導き出される。

【0020】次に、自己放電による保存容量の減少の原因としては、電池の製造プロセス起因の正負極のアライメント不足、電極金属屑混入等の内部ショート現象を除外すると、保存特性の改善も、電解液に対するマンガン酸リチウムの安定性の向上、すなわちMnの溶出、電解液との反応、酸素の放出等の抑制が効果があると考えられる。

【0021】特に高温環境下における使用ではこれらの劣化はともに促進されることが、用途拡大の大きな障害となっている。しかしながら、起電力の高さ、放電時の電圧平坦性、サイクル特性、エネルギー密度等、現在の高性能二次電池に求められる性能を満足できるポテンシャルを期待できる材料系が限られるため、充放電容量劣化のない、サイクル特性、保存特性の優れた新たなスピネル構造のマンガン酸リチウムが求められている。

【0022】ところで、特開平10-112318号公報には、正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウムマンガン複合酸化物と $\text{LiNiO}_2$ 等のリチウムニッケル複合酸化物との混合酸化物を用いることが記載されている。この公報によれば、初回充放電における不可逆容量が補填され、大きな充放電容量が得られるとされている。また、特開平7-235291号公報にも、正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウムマンガン複合酸化物に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{NiO}_2$ を混合して用いることが記載されている。

【0023】しかしながら、本発明者の検討によれば、正極活物質に単にリチウムマンガン複合酸化物とリチウムニッケル複合酸化物との混合酸化物を用いただけでは、充放電特性、特に高温におけるサイクル寿命および容量保存特性・自己放電性については、必ずしも満足すべき結果が得られなかった。

【0024】そこで本発明は、以上の問題点に鑑みてなされたものであり、電池特性、特に充放電サイクル特性、保存特性、さらには安全性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

#### 【0025】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、混合するリチウムニッケル複合酸化物の表面積、または粒径が、充放電特性、特に高温におけるサイクル寿命および容量保存特性・自己放電性の改善に関して極めて大きな影響があることを見出し、本発明に至った。

【0026】即ち、本発明は、正極電極に、(A)リチウム・マンガン複合酸化物と、(B1)比表面積 $X$ が $0.3 \leq X (\text{m}^2/\text{g})$ であるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池に関する。

【0027】また本発明は、正極電極に、(A)リチウム・マンガン複合酸化物と、(B2) $D_{50}$ 粒径が $40 \mu\text{m}$ 以下であるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池に関する。

【0028】本発明では、前記リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との重量比率を $[\text{LiMn複合酸化物}] : [\text{LiNi複合酸化物}] = (100 - a) : a$ で表したとき、 $3 < a \leq 45$ であることが特に好ましい。

#### 【0029】

【発明の実施の形態】本発明者の検討によれば、正極活物質であるリチウム・マンガン複合酸化物に、(B1)比表面積 $X$ が $0.3 \leq X (\text{m}^2/\text{g})$ であるリチウム・ニッケル複合酸化物か、または(B2) $D_{50}$ 粒径が $40 \mu\text{m}$ 以下であるリチウム・ニッケル複合酸化物を混合して使用することにより、(1)電解液中に溶出するMnイオンが大幅に少なくなり、同時に(2)電解液中に存在するLiイオンの濃度変化が小さくなり、(3)電解液の劣化、変色が抑えられ、酸の生成も抑制されていることが明らかになった。さらにその際、比表面積または粒径の依存性が大きいことは極めて注目されることである。

【0030】このような結果が得られるメカニズムは、必ずしも明確ではないが、本発明者は、従来の非水電解液二次電池においてMnイオンの溶出が大きい理由として、電解液中に混入した水分と支持塩の反応により水素イオン( $\text{H}^+$ )が生成し、これがリチウム・マンガン複合酸化物と反応して、Mn溶出が起こると推定した。支持塩として、特に $\text{LiPF}_6$ または $\text{LiBF}_4$ の場合に酸を生成しやすくMn溶出が大きい。これに対して本発明では、正極中に含まれる上記の所定の比表面積か $D_{50}$ 粒径のリチウム・ニッケル複合酸化物が水素イオンを捕捉するものと考えられる。このときの反応としては、例えば水素イオンを取り込んで代わりにLiイオンを放出する機構が推定される。また、リチウム・ニッケル複合酸化物が、リチウム・マンガン複合酸化物と電解液と水の三者間の反応に対する、何らかの触媒毒的な働きをしている可能性もある。

【0031】いずれにしても、正極中にリチウム・マンガン複合酸化物と共に、特定のリチウム・ニッケル複合酸化物を混在させることにより、電解液中の酸の生成が抑制され、マンガン酸リチウム等のリチウム・マンガン複合酸化物から電解液中に溶出するMnが低減し、また同時にマンガン酸リチウム等のリチウム・マンガン複合酸化物からの酸素の脱離も同様に減少させることができる。従って、リチウム・マンガン複合酸化物自身の構造劣化が抑えられるとともに電解液の分解やLi濃度変化が抑制されるため、電池インピーダンスの増加を防止することができる。このため、サイクル特性、容量保存特性とともに向上させることができる。本発明は、特にLiPF<sub>6</sub>およびLiBF<sub>4</sub>のような酸を生成しやすい支持塩を用いたときでも、サイクル特性、容量保存特性ともに優れている。

【0032】さらに、リチウム・ニッケル複合酸化物として、リチウム・マンガン複合酸化物よりも充放電容量が大きな材料系を用いた場合には、副次的な効果として同時に高容量化も図ることができる。

【0033】さらに本発明では、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との混合比率を、[LiMn複合酸化物] : [LiNi複合酸化物] = 100 - a : aで表したときに、 $3 < a$  となるようにすることにより、さらにリチウム・マンガン複合酸化物から電解液中に溶出するMnを低減することができるので、サイクル特性および容量保存特性を向上させることができる。また、一般にリチウム・ニッケル複合酸化物は、リチウム・マンガン複合酸化物に比べて安全性に劣ることが知られているが、 $a \leq 45$  となるようにすることにより本来リチウム・マンガン複合酸化物が有している極めて高い安全性の非水電解液二次電池を得ることができる。

【0034】本発明に用いられるリチウム・マンガン複合酸化物はリチウム、マンガンおよび酸素からなる酸化物であり、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等のスピネル構造のマンガン酸リチウム、Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、およびLiMnO<sub>2</sub>等を挙げることができる。この中でも、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等のスピネル構造のマンガン酸リチウムが好ましく、スピネル構造をとる限り[Li] / [Mn]比が0.5からずれていてもよく、[Li] / [Mn]比としては、0.5 ~ 0.65、好ましくは0.51 ~ 0.6、最も好ましくは0.53 ~ 0.58である。

【0035】また、同様に、マンガン酸リチウムがスピネル構造をとる限り[Li + Mn] / [O]比は、0.75からずれていてもよい。

【0036】また、リチウム・マンガン複合酸化物の粒径は、正極を作製するのに適したスラリーは作製の容易さ、電池反応の均一性を考慮すると、重量平均粒径で、通常5 ~ 30 μmである。

【0037】このようなリチウム・マンガン複合酸化物

は、次のようにして製造することができる。

【0038】マンガン(Mn)原料およびリチウム(Li)原料として、まずLi原料としては、例えば炭酸リチウム、酸化リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム化合物を用いることができ、Mn原料として例えば電解二酸化マンガン(EMD)、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、化学二酸化マンガン(CMD)等の種々のMn酸化物、炭酸マンガンや蓚酸マンガン等のマンガン塩などのマンガン化合物を用いることができる。しかし、LiとMnの組成比の確保の容易さ、かさ密度の違いによる単位体積あたりのエネルギー密度、目的粒径確保の容易さ、工業的に大量合成する際のプロセス・取り扱いの簡便さ、有害物質の発生の有無、コスト等を考慮すると電解二酸化マンガンと炭酸リチウムの組み合わせが好ましい。

【0039】出発原料を混合する前段階として、リチウム原料およびマンガン原料を必要に応じて粉碎し、適当な粒径にそろえることが好ましい。Mn原料の粒径は、通常3 ~ 70 μm、好ましくは5 ~ 30 μmである。また、Li源の粒径は、通常10 μm以下、好ましくは5 μm以下、最も好ましくは3 μm以下である。

【0040】リチウム・マンガン複合酸化物の生成反応は、固相表面で反応が進行するため、Li源とMn源の混合が不十分であったり、粒径が粗すぎたりすると、所望の組成および構造のリチウム・マンガン複合酸化物が得られない場合がある。例えば、スピネル構造のマンガン酸リチウムを製造する際に、Li源とMn源の混合が不十分であったり、粒径が粗すぎたりすると、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub>のような相が生成することがあり、スピネル構造のマンガン酸リチウムより、電池電圧の低下したり、エネルギー密度が低下したりすることがある。従って所望の組成および構造のリチウム・マンガン複合酸化物を得るためには、反応の均一性を高めるためにリチウム原料およびマンガン原料の接触面積を増大させるために、上記のような粒径を用いることが好ましい。そこで粒径制御や、混合粉の造粒を行っても良い。また、原料の粒径の制御を行うと、目的粒径のリチウム・マンガン複合酸化物を容易に得ることができる。

【0041】次に、それぞれの原料をLi/Mnのモル比が目的とするリチウム・マンガン複合酸化物の組成比に合うようにとり、十分に混合し、酸素雰囲気中で焼成する。酸素は純酸素を用いても良く、また窒素、アルゴン等の不活性ガスとの混合ガスであっても良い。このときの酸素分圧は、50 ~ 760 torr程度である。

【0042】焼成温度は、通常400 ~ 1000℃であるが、所望の相が得られるように適宜選択する。例えば、スピネル構造のマンガン酸リチウムを製造するのに、焼成温度が高すぎると、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>等の目的としない相が生成混入し、電池電圧およびエネルギー

ギー密度が十分でない場合があり、また、焼成温度が低すぎると酸素が相対的に過剰になったり、粉体密度が小さい場合があり、やはり高容量の実現には好ましくない場合もある。従ってスピネル構造のマンガン酸リチウムを製造するのには、焼成温度として好ましくは600～900℃、最も好ましくは700～850℃である。

【0043】焼成時間は、適宜調整することができるが、通常6～100時間、好ましくは12～48時間である。冷却速度は、適宜調整できるが、最終焼成処理の際は急冷しない方が好ましく、例えば100℃/h以下

【0044】このようにして得られたリチウム・マンガン複合酸化物の粉体を、必要に応じてさらに分級し、粒径をそろえて、次に説明するリチウム・ニッケル複合酸化物と混合して正極活物質として用いる。

【0045】次に、本発明に用いられるリチウム・ニッケル複合酸化物について説明する。リチウム・ニッケル複合酸化物は、リチウム、ニッケルおよび酸素からなる酸化物であり、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ 、およびこれらの酸化物に安定化や高容量化、安全性向上のために一部他元素をドーブしたもの等を挙げることができる。一部他元素をドーブしたものとしては、例えば $\text{LiNiO}_2$ に対して他元素をドーブした酸化物は、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ である。) で表され、Mはドーブ金属元素であって、Co、Mn、Al、Fe、Cu、およびSrからなる群より選ばれる1種類以上の金属元素を表す。Mは2種以上のドーブ金属元素であってもよく、ドーブ金属元素の組成比の和がxになればよい。

【0046】この中でも、 $\text{LiNiO}_2$ および $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  (この場合、xは通常0.1～0.4である。) が好ましい。

【0047】尚本発明では、上記リチウム・ニッケル複合酸化物のLi/Ni比 ( $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の場合はLi/[Ni+M]比) が、表記された量論比から多少ずれていてもよく、本発明のリチウム・ニッケル複合酸化物はそのような場合をも含むものである。

【0048】本発明では、このようなリチウム・ニッケル複合酸化物として、比表面積Xが0.3以上ものを用いることにより、リチウム・マンガン複合酸化物または電解液の劣化を効果的に防止することが可能になる。また、比表面積は通常5.0以下であり、さらに3.0以下のものを用いると正極電極を製造する際に取り扱い易く容易に電極塗布が行えるスラリーが得られるので好ましい。

【0049】また、本発明では前述のリチウム・ニッケル複合酸化物として、 $D_{50}$ 粒径が40μm以下のものを用いてもよく、 $D_{50}$ 粒径を40μm以下とすることで、リチウム・マンガン複合酸化物または電解液の劣化を効果的に防止することが可能になる。また、 $D_{50}$ 粒径は通

常1μm以上であり、特に3μm以上のものを用いると正極電極を製造する際に取り扱い易く容易に電極塗布が行えるスラリーが得られるので好ましい。

【0050】尚、ここで比表面積とは、粉体単位重量あたりの表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) を表し、本発明ではガス吸着法によって測定したものである。

【0051】また、 $D_{50}$ 粒径とは、重量積算値50%に対応する粒径を表し、レーザー光散乱式測定法によって測定したものである。

【0052】このようなリチウム・ニッケル複合酸化物は、次のようにして製造することができる。まず、リチウム原料としては、前述と同様に例えば炭酸リチウム、酸化リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム化合物を用いることができる。また、ニッケル(Ni)原料として水酸化ニッケル、酸化ニッケル、硝酸ニッケル等を用いることができる。

【0053】リチウム原料およびニッケル原料とも、必要に応じて粉碎し、適当な粒径にそろえて用いることが好ましい。特に、所定の比表面積、または $D_{50}$ 粒径を得るためには、ニッケル原料の粒径を分級して用いることが好ましい。

【0054】その後、Li/Ni比が目的とするリチウム・ニッケル複合酸化物の組成比に合うようにとり、十分混合した後、リチウム・マンガン複合酸化物の製造と同様にして焼成する。焼成温度は500～900℃程度である。焼成して得られたリチウム・ニッケル複合酸化物を、好ましくはさらに分級することにより所望の比表面積、または $D_{50}$ 粒径のリチウム・ニッケル複合酸化物を得ることができる。

【0055】本発明の非水電解液二次電池に用いられる正極電極は、このようなリチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを混合したものを正極活物質として用いる。

【0056】尚、本発明では正極活物質として、このようなリチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との混合物の他に、 $\text{LiCoO}_2$ 等の一般的に正極活物質として知られている化合物を混合して用いてもよい。また、安全性等のために $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等の通常用いられる添加物質をさらに加えても良い。

【0057】正極の製造方法としては、特に制限はないが例えば、例えばリチウム・マンガン複合酸化物の粉体とリチウム・ニッケル複合酸化物の粉体を、例えば導電性付与剤およびバインダーと共に、バインダーを溶解しうる適当な分散媒で混合(スラリー法)した上で、アルミ箔等の集電体上に塗布した後、溶剤を乾燥した後、プレス等により圧縮して成膜する。

【0058】尚、導電性付与剤としては特に制限は無く、カーボンブラック、アセチレンブラック、天然黒鉛、人工黒鉛、炭素繊維等の通常用いられるものを用いることができる。また、バインダーとしても、ポリテト

ラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等の通常用いられるものを用いることができる。

【0059】一方、対する負極活物質としては、リチウム、リチウム合金またはリチウムを吸蔵・放出しうるグラファイトまたは非晶質炭素等の炭素材料を用いる。

【0060】セパレータは特に限定されないが、織布、硝子繊維、多孔性合成樹脂皮膜等を用いることができる。例えばポリプロピレン、ポリエチレン系の多孔膜が薄膜でかつ大面積化、膜強度や膜抵抗の面で適当である。

【0061】非水電解液の溶媒としては、通常よく用いられるもので良く、例えばカーボネート類、塩素化炭化水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類等を用いることができる。好ましくは、高誘電率溶媒としてエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、γ-ブチロラクトン (GBL) 等から少なくとも1種類、低粘度溶媒としてジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、エステル類等から少なくとも1種類選択し、その混合液を用いる。EC+DEC、PC+DMCまたはPC+EMCが好ましい。

【0062】支持塩としては  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  等から少なくとも1種類を用いる。本発明では、酸性を生成しやすい支持塩を用いても、電解液中の酸を抑制できるので、特に  $\text{LiPF}_6$  または  $\text{LiBF}_4$  を用いたときに最も効果を発揮し得るので好ましい。支持塩の濃度は、例えば0.8~1.5Mである。

【0063】電池の構成としては、角形、ペーパー型、積層型、円筒型、コイン型など種々の形状を採用することができる。また、構成部品には集電体、絶縁板等があるが、これらは特に限定されるものではなく、上記の形状に応じて選定すればよい。

【0064】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、比表面積は、Quanta Chrome社製Quantasorbを用いて、 $D_{50}$ 粒径は、Micro Trac社製FRAを用いて測定した。

【0065】【評価試験例1】マンガン酸リチウムの合成には、出発原料として炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) および電解二酸化マンガン (EMD) を用いた。

【0066】上記の出発原料の混合の前段階として、反応性の向上と目的粒径を有するマンガン酸リチウムを得ることを目的に、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の粉碎およびEMDの分級を行った。マンガン酸リチウムは電池の正極活物質として用いる場合、反応の均一性確保、スラリー作製の容易さ、安全性等の兼ね合いにより、5~30 $\mu\text{m}$ の重量平均粒径が好ましいので、EMDの粒径もマンガン酸リチ

ウムの目的粒径と同じ5~30 $\mu\text{m}$ とした。

【0067】一方、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ は均一反応の確保のためには5 $\mu\text{m}$ 以下の粒径が望ましいので、 $D_{50}$ 粒径が1.4 $\mu\text{m}$ となるように粉碎を行った。

【0068】このように所定の粒径にそろえたEMDおよび $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を、 $[\text{Li}]/[\text{Mn}]=1.05/2$ となるように混合した。

【0069】この混合粉を酸素フローの雰囲気下、800℃で焼成した。次いで、得られたマンガン酸リチウムの粒子中の粒径1 $\mu\text{m}$ 以下の微小粒子を空気分級器により除去した。この時、得られたマンガン酸リチウムの比表面積は約0.9 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0070】また、タップ密度は2.17 $\text{g}/\text{cc}$ 、真密度は4.09 $\text{g}/\text{cc}$ 、 $D_{50}$ 粒径は17.2 $\mu\text{m}$ 、格子定数は8.227Åという粉体特性であった。

【0071】一方、リチウム・ニッケル複合酸化物として比表面積1.7 $\text{m}^2/\text{g}$ の $\text{LiNiO}_2$ を用意した。

【0072】上記のように用意したマンガン酸リチウムと $\text{LiNiO}_2$ とを表1に表す割合で混合し、その混合粉5gと $\text{LiPF}_6$  (濃度1M)を含むプロピレンカーボネート (PC) とジメチルカーボネート (DMC) の混合溶媒 (50:50 (体積%)) の電解液10ccを密閉容器に入れた。

【0073】これらの密閉容器を80℃に加熱し、20日間放置した。その後その電解液を抽出し、電解液中のMnイオン濃度をICPにて分析した。その結果を表1に示す。

【0074】

【表1】

a ( $\text{LiNiO}_2$ 混合比)	電解液中の Mn 濃度
0%	2320ppm
2%	1792ppm
3%	773ppm
5%	623ppm
10%	54ppm
15%	7.5ppm
20%	1.9ppm
30%	<0.2ppm
35%	<0.2ppm

【0075】(表1中、aは前記と同義、即ち「リチウム・マンガン複合酸化物」:「リチウム・ニッケル複合酸化物」を(100-a):aと表したときのリチウム・ニッケル複合酸化物の重量混合比を表す。)

この結果から、 $\text{LiNiO}_2$ 混合比が高いほど、電解液中に溶出するMnが少なくなる。すなわち、高温環境下で電池を使用しても、正極活物質の安定性が増加することが予想される。特に、 $\text{LiNiO}_2$ が3%未満のものでは、少なくとも添加することによってMnの溶出を抑える効果は見られるものの、満足できる効果を得るためには3%以上入れることが好ましい。さらに好ましくは、10%以上である。



【0076】〔評価試験例2〕評価試験例1で用意した密閉容器を同様に80℃に加熱し、20日間放置した。その後その電解液を抽出し、電解液中のLiイオン濃度を原子吸光にて分析した。その結果を表2に示す。

【0077】

【表2】

a (LiNiO <sub>2</sub> 混合比)	電解液中のLi濃度
0%	5577ppm
2%	5617ppm
3%	6323ppm
5%	6364ppm
10%	6402ppm
15%	6418ppm
30%	6420ppm
35%	6422ppm

(表中、aは表1と同義である。)

【0078】LiPF<sub>6</sub> (濃度1M) を含むプロピレンカーボネート (PC) とジメチルカーボネート (DMC) の混合溶媒 (50 : 50 (体積%)) の電解液中のLi濃度は約6400ppmであることを踏まえると、LiNiO<sub>2</sub>混合比が3%以上で、電解液中のLi濃度減少を抑制できていると言える。リチウム・ニッケル複合酸化物を混合しない場合のMn濃度の1/3以下を目安とすると、電解液中のLi濃度減少抑制の観点からも、aは3以上が好ましいことがわかる。

【0079】〔評価試験例3〕リチウム・マンガ複合酸化物として評価試験例1と同様にして合成したマンガ酸リチウムを用い、リチウム・ニッケル複合酸化物としては、比表面積として3.0m<sup>2</sup>/g、2.36m<sup>2</sup>/g、1.50m<sup>2</sup>/g、0.71m<sup>2</sup>/g、0.49m<sup>2</sup>/g、0.30m<sup>2</sup>/g、0.25m<sup>2</sup>/gの7種類のLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>粉末を用意した。

【0080】次に、マンガ酸リチウムと種々の比表面積のLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>とを所定の重量混合比 (a = 0、3、5、10、15、20、30、35) で混合し、評価試験例1と同様にその混合粉5gとLiPF<sub>6</sub> (濃度1M) を含むプロピレンカーボネート (PC) とジメチルカーボネート (DMC) の混合溶媒 (50 : 50 (体積%)) の電解液10ccを密閉容器に入れた。

【0081】これらの密閉容器を80℃に加熱し、20日間放置した。その後その電解液を抽出し、電解液中のMnイオン濃度をICPにて分析した。その結果を図1に示す。比表面積が大きいほど、Mn溶出を抑制する効果が高いことが分かる。

【0082】評価試験例3の結果より、リチウム・ニッケル複合酸化物の比表面積が0.3m<sup>2</sup>/g未満のものではMn溶出抑制の効果が小さすぎ、a > 45でなければリチウム・ニッケル複合酸化物を混合しない場合のM

n濃度の1/3以下にならない。よって比表面積が0.3m<sup>2</sup>/g以上のものでなければ効果がみとめられないことがわかる。

【0083】〔評価試験例4〕リチウム・マンガ複合酸化物として評価試験例1と同様にして合成したマンガ酸リチウムを用い、リチウム・ニッケル複合酸化物としては、D<sub>50</sub>が2μm、3μm、15μm、26μm、40μm、45μmの6種類のLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>粉末を用意した。

10 【0084】次に、マンガ酸リチウムと種々の比表面積のLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>とを所定の重量混合比 (a = 0、3、5、10、15、20、30、35) で混合し、評価試験例1と同様にその混合粉5gとLiPF<sub>6</sub> (濃度1M) を含むプロピレンカーボネート (PC) とジメチルカーボネート (DMC) の混合溶媒 (50 : 50 (体積%)) の電解液10ccを密閉容器に入れた。

【0085】これらの密閉容器を80℃に加熱し、20日間放置した。その後その電解液を抽出し、電解液中のMnイオン濃度をICPにて分析した。その結果を図2に示す。粒径が小さいほど、Mn溶出を抑制する効果が高いことが分かる。また、D<sub>50</sub>粒径40μmより大きいリチウムニッケル複合酸化物の混合比αはa > 45にしてもMn溶出量はリチウム・ニッケル複合酸化物を混合しない場合のMn濃度の1/3以下にならない。よってD<sub>50</sub>粒径が40μm以下のものでなければその効果が認められない。

【0086】〔評価試験例5〕リチウム・マンガ複合酸化物として評価試験例1と同様にして合成したマンガ酸リチウムを用い、リチウム・ニッケル複合酸化物としては、比表面積として4.5m<sup>2</sup>/g、3.2m<sup>2</sup>/g、3.0m<sup>2</sup>/g、1.50m<sup>2</sup>/g、0.30m<sup>2</sup>/gの5種類のLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>粉末を用意した。マンガ酸リチウム、LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>及び導電性付与剤としてカーボンブラックを乾式混合し、バインダーであるPVDFを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中に加え、混練して均一に分散させて電池用スラリーを作成した。このとき、マンガ酸リチウム : LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> : 導電性付与剤 : PVDF : NMP = 30 : 10 : 5 : 5 : 50 (重量%) の混合比 (a = 25) であった。

【0087】ブルックフィールド粘度計にて測定を行った後、そのスラリーを厚さ25μmのアルミ金属箔上に均一に塗布を行った後NMPを蒸発させることで正極シートとした。表3に、比表面積とスラリー及び塗布の状態を示す。

【0088】

【表3】

比表面積(m <sup>2</sup> /g)	粘度	スラリー状態	電極塗布状態
4.5	22,000	ゲル化した	不可
3.2	18,000	ゲル化した	不可
3.0	6,000	均一に分散	可
1.50	5,000	均一に分散	可
0.30	4,000	均一に分散	可

【0089】表3より、比表面積が3.0m<sup>2</sup>/gより大きい場合はゲル化起り電極塗布が困難になるので、比表面積は3.0m<sup>2</sup>/g以下が好ましいことがわかる。

【0090】〔評価試験例6〕評価試験例において、リチウム・ニッケル複合酸化物としては、D<sub>50</sub>が2μm、\*

\*3μm、15μm、26μm、40μm、45μmのLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>粉末を用意した以外は評価試験例5と同様にして正極シートとした。表4に、D<sub>50</sub>粒径とスラリー及び塗布の状態を示す。

【0091】

【表4】

D <sub>50</sub> (μm)	粘度	スラリー状態	電極塗布状態
2	22,000	ゲル化した	不可
3	8,000	均一に分散	可
15	6,000	均一に分散	可
26	5,000	均一に分散	可
40	4,000	均一に分散	可
45	3,800	均一に分散	可

【0092】表4より、D<sub>50</sub>粒径が3μmより小さい場合はゲル化起り電極塗布が困難になるので、D<sub>50</sub>粒径としては3μm以上が好ましいことがわかる。

【0093】〔評価試験例7〕リチウム・マンガン複合酸化物として評価試験例1と同様にして合成したマンガン酸リチウムを用い、リチウム・ニッケル複合酸化物としては、比表面積1.7m<sup>2</sup>/gのLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>を用いて、2320コインセルを作製した。

【0094】即ち、正極はマンガン酸リチウム：LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>：導電性付与剤：PTFE=72：8：10：10（重量%）の混合比（a=10）で混練したものを0.5mmの厚さに圧延し、それをφ12mmで打ち抜いて作製した。ここで導電性付与剤は、カーボンブラックを用いた。負極はφ14mm、厚さ1.5mmの金属Liを用い、セパレータは厚さ25μmの多孔性PP膜を使用した。電解液はLiClO<sub>4</sub>（濃度1M）を含むエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネートの混合溶媒（50：50（体積%））とした。

20※【0095】同時に比較のために、正極をマンガン酸リチウム：導電性付与剤：PTFE=80：10：10（重量%）とし、LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>を含んでいないこと以外は、負極、セパレータ、電解液ともに同様にした2320コインセルを作製した。

【0096】これらのコインセルを用いて充放電サイクル試験を行った。サイクルは充電、放電ともに0.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流とし、充放電電圧範囲は3.0～4.5V vs Liで行った。また評価温度は10℃から60℃まで10℃きざみとした。

30【0097】LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>を含むもの（実施例）と含まないもの（比較例）のコインセルのサイクル評価温度による#50/#1（1サイクルめの放電容量に対する50サイクルめの放電容量の割合）容量残存率（%）を表5に示す。本発明によるコインセルの方がサイクル温度を上昇させても容量残存率が高い。

【0098】

【表5】

※

サイクル評価温度 (℃)	#50/#1 容量残存率 (%)	
	実施例	比較例
10	94	92
20	93	91
30	92	88
40	91	84
50	89	76
60	89	73

【0099】〔評価試験例8〕リチウム・マンガン複合酸化物として評価試験例1と同様にして合成したマンガン酸リチウムを用い、リチウム・ニッケル複合酸化物としては、比表面積1.7m<sup>2</sup>/gのLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>

O<sub>2</sub>を用いて、18650円筒セルを試作した。

【0100】即ち、まずマンガン酸リチウム、LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>および導電性付与剤としてカーボンブラックを乾式混合し、バインダーであるPVDFを溶解さ

50

せたN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中に均一に分散させスラリーを作製した。そのスラリーを厚さ25  $\mu\text{m}$  のアルミ金属箔上に塗布後、NMPを蒸発させることにより正極シートとした。正極中の固形分比率はマンガ酸リチウム： $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ：導電性付与剤：PVDF=72：8：10：10（重量%）とした。このとき、 $a=10$ である。

【0101】一方、負極シートはカーボン：PVDF=90：10（重量%）の比率となるように混合しNMPに分散させ、厚さ20  $\mu\text{m}$  の銅箔上に塗布して作製した。

【0102】以上のように作製した正極および負極の電極シートを厚さ25  $\mu\text{m}$  のポリエチレン多孔膜セパレーターを介し巻き上げて円筒電池とした。

【0103】電解液は1Mの $\text{LiPF}_6$ を支持塩とし、溶媒はプロピレンカーボネート（PC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒（50：50（体積%））とした。

【0104】同時に、比較のために正極中に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を含まず、固形分比率をマンガ酸リチウム：導電性付与剤：PVDF=80：10：10（重量%）とした以外は同様にして18650円筒セルを試作した。

【0105】これらの円筒セルを用いて、55℃における充放電サイクル試験を行った。充電は500mAで4.2Vまで、放電は1000mAで3.0Vまで行った。図3に、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を含む場合（実施例）および含まない場合（比較例）について円筒セルの55℃における放電容量のサイクル特性比較を示す。本発明の実施例による円筒セルの方が充放電サイクルを繰り返しても容量劣化が少ないことが分かる。

【0106】さらに、上記実施例、比較例による円筒セルを用いて、55℃における充放電サイクル試験を100サイクル行った後、交流インピーダンス法で各々の円\*

\*筒セルのインピーダンスを測定した。その比較を図4に示す。本発明による実施例の方が、直流等価抵抗も界面抵抗も小さいことが分かる。

【0107】〔評価試験例9〕リチウム・マンガ複合酸化物として評価試験例1と同様にして合成したマンガ酸リチウムを用い、リチウム・ニッケル複合酸化物としては、比表面積1.7  $\text{m}^2/\text{g}$  の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を用いて、18650円筒セルを試作した。

【0108】18650円筒セルの製作方法は評価試験例8と同様にして行った。

【0109】この評価試験例では、正極中の固形分重量比率は、マンガ酸リチウム： $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ：導電性付与剤：PVDF=80-x：x：10：10としたときのx（重量%）を、表6に示す値で試験を行った。表6には、 $a (=x \cdot 100 / 80)$ 、前述のaと同義）も併記した。

【0110】このように作製した円筒セルを用いて、55℃における容量保存試験を行った。

【0111】充電は500mAで4.2Vまで定電流充電した後、4.2Vで2時間定電圧充電を行った。その後、室温において放置時間を置かずに放電させた場合と、室温において28日間放置した後に放電させた場合の放電容量を測定した。容量測定は室温環境下において500mAでカットオフ電位を3.0Vとした。

【0112】表6に試作した円筒セルの28日間放置後の保存容量（4W容量と表記する）および、その保存容量の放置期間なしで放電させた場合の容量（0W容量と表記する）に対する割合を示す。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を添加しない場合（ $x=0$ の場合）に対して、添加した場合は28日間放置後も容量の保存性が高い。また、高容量のリチウム・ニッケル複合酸化物混合効果で円筒セルの容量も増加した。

【0113】

【表6】

x	a	4W 容量 (mAh)	4W 容量/0W 容量 (%)
0	0	1205	83
4	5	1393	93
8	10	1452	94
12	15	1511	94
16	20	1554	95
20	25	1598	95
24	30	1642	95
28	35	1686	95
32	40	1748	96
35	43.8	1774	95
37	46.3	1818	95
44	55	1862	96
48	60	1906	95
52	65	1949	95
56	70	1993	95

【0114】〔評価試験例10〕評価試験例9で作製した円筒セルを用いて、安全性試験を行った。その結果を表7に示す。マンガン酸リチウムを主な正極活物質として用いた場合、Co系と比較し安全性が高いため、より厳しい条件で安全性の差異を際立たせるため、安全性評価項目として、丸棒圧壊および釘差し試験を採用した。

【0115】丸棒圧壊試験では、丸棒を用いて電池を1/2までつぶした。また釘差し試験は、電池に釘を刺すことにより強制的に内部ショートを起こさせる試験であり、4mmの釘を用いた。いずれも詳細はUL-164 10

2に準じて行った。

【0116】丸棒圧壊試験ではxが40以上で僅かな蒸気が見られ、52以上で発火となった。一方、釘差し試験ではxが36を越えると発煙が見られ、48以上で発火となった。リチウム・ニッケル複合酸化物の割合が多くなるほど安全性確保は困難となる。従って、安全性の観点から、xは36以下、 $a \leq 45$ となる。

【0117】

【表7】

x	a	丸棒圧壊試験	釘差し試験
0	0	発煙・発火なし	発煙・発火なし
4	5	発煙・発火なし	発煙・発火なし
8	10	発煙・発火なし	発煙・発火なし
12	15	発煙・発火なし	発煙・発火なし
16	20	発煙・発火なし	発煙・発火なし
20	25	発煙・発火なし	発煙・発火なし
24	30	発煙・発火なし	発煙・発火なし
28	35	発煙・発火なし	発煙・発火なし
32	40	発煙・発火なし	発煙・発火なし
35	43.8	発煙・発火なし	僅かな蒸気
37	46.3	僅かな蒸気	発煙
44	55	僅かな蒸気～発煙	発煙
48	60	発煙	発火
52	65	発火	発火
56	70	発火	発火

【0118】以上の評価試験例の結果をまとめると、混合するリチウム・ニッケル複合酸化物は、Mn溶出の観点及びスラリーの塗布性、印刷性の観点から比表面積Xが $0.3 \leq X \leq 3.0$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) が最も適している。

【0119】また、混合するリチウム・ニッケル複合酸化物は、Mn溶出の観点及びスラリーの塗布性、印刷性の観点より $D_{50}$ 粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下であることが最も適している。

【0120】また、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との比率は、Mn溶出の観点及び安全性の観点より、〔LiMn複合酸化物〕：

〔LiNi複合酸化物〕 =  $(100 - a) : a$  としたとき、 $3 < a \leq 45$  が好ましい。

【0121】

【発明の効果】本発明によれば、非水電解液二電池に用いる活物質であるリチウム・マンガン複合酸化物からのMn溶出、電解液中のLi濃度変化が抑制されるため、充放電サイクル、特に高温における充放電寿命が大きく

改善された非水電解液二電池を提供することができる。また本発明の非水電解液二電池は容量保存特性も改善されている。さらに、本発明によれば安全性にも優れた非水電解液二電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

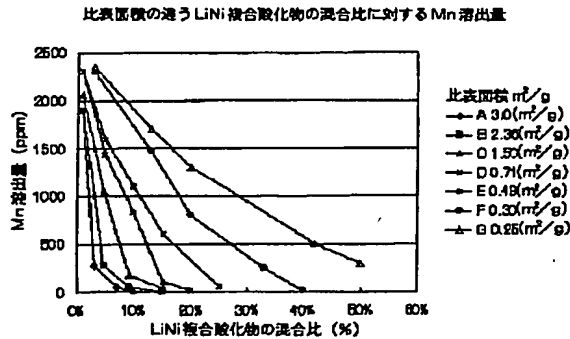
【図1】80℃の電解液に20日間浸漬させた場合の電解液中のMn濃度を、リチウム・ニッケル複合酸化物の混合比率、比表面積を変えて測定した結果を示すグラフである。

【図2】80℃の電解液に20日間浸漬させた場合の電解液中のMn濃度とリチウム・ニッケル複合酸化物の混合比率、 $D_{50}$ を変えて測定した結果を示すグラフである。

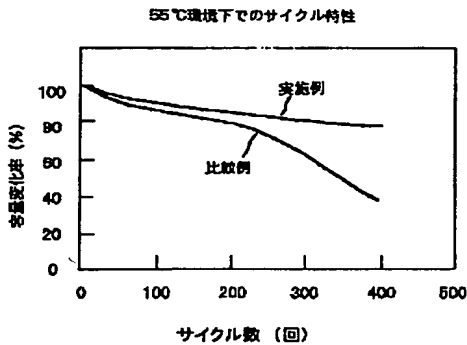
【図3】本発明および従来の円筒セルの55℃における放電容量のサイクル特性を示す図である。

【図4】本発明および従来の円筒セルのインピーダンスを示す図である。

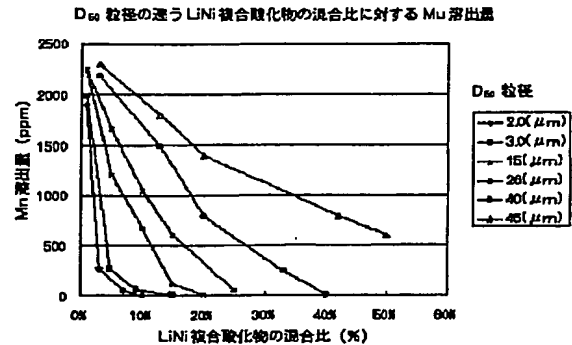
【図1】



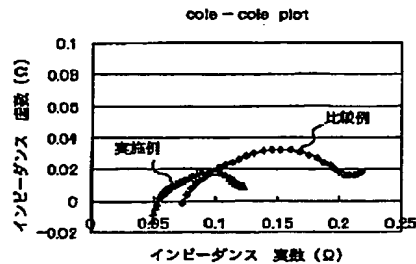
【図3】



【図2】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成11年6月28日(1999. 6. 28)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極電極に、(A) リチウム・マンガ複合酸化物と、(B1) 比表面積Xが $0.3 \leq X (m^2/g)$ であって、 $LiNiO_2$ 、 $Li_2NiO_2$ 、 $LiNi_{1-x}M_xO_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ であり、Mは、Co、Mn、Al、Fe、Cu、およびSrからなる群より選ばれる1種類以上の金属元素を表す。)からなる群より選ばれる少なくとも1種からなるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記リチウム・ニッケル複合酸化物の比表面積Xが、さらに $X \leq 3.0 (m^2/g)$ であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 正極電極に、(A) リチウム・マンガ

複合酸化物と、(B2)  $D_{50}$ 粒径が $4.0 \mu m$ 以下であって、 $LiNiO_2$ 、 $Li_2NiO_2$ 、 $LiNi_{1-x}M_xO_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ であり、Mは、Co、Mn、Al、Fe、Cu、およびSrからなる群より選ばれる1種類以上の金属元素を表す。但し、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物を除く。)からなる群より選ばれる少なくとも1種からなるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項4】 前記リチウム・ニッケル複合酸化物の $D_{50}$ 粒径が、さらに $3 \mu m$ 以上であることを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 前記リチウム・マンガ複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との重量比率を $[LiMn \text{ 複合酸化物}] : [LiNi \text{ 複合酸化物}] = (100 - a) : a$ で表したとき、 $3 < a \leq 45$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 前記リチウム・マンガ複合酸化物は、スピネル構造のマンガ酸リチウムである請求項1～5のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 電解液中の支持塩が、 $\text{LiPF}_6$ または $\text{LiBF}_4$ である請求項1～6のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】即ち、本発明は、正極電極に、(A)リチウム・マンガン複合酸化物と、(B1)比表面積 $X$ が $0.3 \leq X (\text{m}^2/\text{g})$ であって、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ 、および $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ であり、 $M$ は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、および $\text{Sr}$ からなる群より選ばれる1種類以上の金属元素を表す。)からなる群より選ばれる少なくとも1種からなるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池に

関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】また本発明は、正極電極に、(A)リチウム・マンガン複合酸化物と、(B2) $D_{50}$ 粒径が $40 \mu\text{m}$ 以下であって、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ 、および $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ であり、 $M$ は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、および $\text{Sr}$ からなる群より選ばれる1種類以上の金属元素を表す。但し、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物を除く。)からなる群より選ばれる少なくとも1種からなるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池に関する。

【手続補正書】

【提出日】平成11年10月26日(1999.10.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極電極に、(A)リチウム・マンガン複合酸化物と、(B1)比表面積 $X$ が $0.3 \leq X (\text{m}^2/\text{g})$ であって、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ 、および $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ であり、 $M$ は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、および $\text{Sr}$ からなる群より選ばれる1種類以上の金属元素を表す。)からなる群より選ばれる少なくとも1種からなるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記リチウム・ニッケル複合酸化物の比表面積 $X$ が、さらに $X \leq 3.0 (\text{m}^2/\text{g})$ であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 正極電極に、(A)リチウム・マンガン複合酸化物と、(B2) $D_{50}$ 粒径が $40 \mu\text{m}$ 以下かつ $3 \mu\text{m}$ 以上であって、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ 、および $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 0.5$ であり、 $M$ は、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、および $\text{Sr}$ からなる群より選ばれる1種類以上の金属元素を表す。但し、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物を除く。)からなる群より選ばれる少なくとも1種からなるリチウム・ニッケル複合酸化物とを含むことを特徴とする非水電解液二次

電池。

【請求項4】 前記リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との重量比率を $[\text{LiMn複合酸化物}] : [\text{LiNi複合酸化物}] = (100 - a) : a$ で表したとき、 $3 \leq a \leq 45$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 前記リチウム・マンガン複合酸化物は、スピネル構造のマンガン酸リチウムである請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 電解液中の支持塩が、 $\text{LiPF}_6$ または $\text{LiBF}_4$ である請求項1～5のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】本発明では、前記リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との重量比率を $[\text{LiMn複合酸化物}] : [\text{LiNi複合酸化物}] = (100 - a) : a$ で表したとき、 $3 \leq a \leq 45$ であることが特に好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】さらに本発明では、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との混合比率

を、 $[\text{LiMn 複合酸化物}] : [\text{LiNi 複合酸化物}] = 100 - a : a$  で表したときに、 $3 \leq a$  となるようにすることにより、さらにリチウム・マンガン複合酸化物から電解液中に溶出するMnを低減することができるので、サイクル特性および容量保存特性を向上させることができる。また、一般にリチウム・ニッケル複合酸化物は、リチウム・マンガン複合酸化物に比べて安全性に劣ることが知られているが、 $a \leq 45$  となるようにすることにより本来リチウム・マンガン複合酸化物が有している極めて高い安全性の非水電解液二次電池を得ることができる。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0120

【補正方法】変更

【補正内容】

【0120】また、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物との比率は、Mn溶出の観点及び安全性の観点より、 $[\text{LiMn 複合酸化物}] :$

$[\text{LiNi 複合酸化物}] = (100 - a) : a$  としたとき、 $3 \leq a \leq 45$  が好ましい。

---

フロントページの続き

(72)発明者 小林 明  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA03 AA04 AA10 BB05  
BC06 BD02 BD03 BD05  
5H014 AA02 EE10 HH01 HH06  
5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AJ12 AK03  
AL06 AL11 AM01 AM02 AM03  
AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ03  
BJ04 DJ17 HJ01 HJ05 HJ07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**